

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭57-7260

⑬ Int. Cl.³

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和57年(1982)1月14日

B 01 J 35/02

7624-4G

23/20

7624-4G

23/24

7624-4G

23/36

7624-4G

23/40

7624-4G

23/74

6674-4G

23/85

6674-4G ※

発明の数 2
審査請求 未請求

(全 10 頁)

⑮ 触媒物体およびその製造方法

⑯ 特 願 昭56-71285

⑰ 出 願 昭56(1981)5月12日

優先権主張 ⑱ 1980年5月12日 ⑲ 米国(US)
⑳ 148915

㉑ 発 明 者 スタンプオード・アール・オブ
シンスキー
アメリカ合衆国ミシガン州4801
3ブルームフィールド・ヒルス

・スキレル・ロード1700

㉒ 出 願 人 エナジー・コンバージョン・
デバイス・インコーポレーテ
ッド
アメリカ合衆国ミシガン州4808
4トロイ市ウエスト・メープル
・ロード1675

㉓ 代 理 人 弁理士 湯浅恭三 外2名
最終頁に続く

明 細 書

1. [発明の名称]

触媒物体およびその製造方法

2. [特許請求の範囲]

1. 少なくとも2種の成分から成る組成物を含有触媒物体において、各成分の相対的量がその触媒組成物を実質的に非晶質の状態に保持するのに十分な量であり、そしてその組成物は局所的オーダーでの非平衡構造配置を有し、その結果少なくとも1つの所望とされるタイプの、多数の触媒活性座位がその組成物全体に散在していることを特徴とする触媒物体。

2. 触媒活性座位のうちの少なくとも若干数は触媒組成物に最初に不規則に分布させた成分の選択除去の結果である前記特許請求の範囲第1項に記載の触媒物体。

3. 付着触媒組成物を熱処理して、最初の付着組成物の構造配置を緩和および/または再構成し、その触媒活性を増大させることを特徴とする前記特許請求の範囲第1項または第2項に記載の触媒

物体。

4. 触媒物体が水素形成用触媒としての使用に適合でき、かつその実質的に非晶質の組成物が少なくとも2種の異なる金属のそれぞれを実質的な割合で含んでいるアニーリングされた合金である前記特許請求の範囲第1～3項の何れかの項に記載の触媒物体。

5. 実質的に非晶質の組成物が少なくとも2種の異なる遷移金属のそれぞれを実質的な割合で含んでいる実質的に非晶質の合金から成っている前記特許請求の範囲第1～3項の何れかの項に記載の触媒物体。

6. 触媒物体がスチール、ニッケル、チタン、黒鉛、モリブデンまたは銅から成る群の少なくとも1種を含んでいる基材を有している前記特許請求の範囲第1～5項の何れかの項に記載の触媒物体。

7. 実質的に非晶質の組成物がその成分を個別流として非晶質の非平衡構造配置の形成を保证する相対的に低温にある表面に向けることによつて

得られている前記特許請求の範囲第1～6項の何れかの項に記載の触媒物体。

8. 実質的に非晶質の組成物が少なくとも炭素、窒素又は酸素から成っている前記特許請求の範囲第1～7項の何れかの項に記載の触媒物体。

9. 非晶質の組成物がチタン、バナジウム、クロム、コバルト、ニッケル、ニオブ、モリブデン、タンタル、タングステン、レニウムまたはホウ素を含む群の1種又はそれ以上から成っている前記特許請求の範囲第1～8項の何れかの項に記載の触媒物体。

10. 電気化学電池における電極としての使用のための触媒物体において、電極が少なくとも2種の成分を持つ導電性の実質的に非晶質の外層被覆を有し、前記各成分の相対的量はその電極組成物を実質的に非晶質の状態に保持するのに十分な量であり、そしてその電極組成物は局所的オーダーの非平衡構造配置を有し、その結果少なくとも1つの所望とされるタイプの、多数の触媒活性座位がその組成物全体に散在していることを特徴とする

物の、前記の反応に対して触媒的に活性な座位をもたらし局所的オーダーでの非平衡構造配置を有する安定な実質的に非晶質の組成物を生成させるように行うことを特徴とする触媒物体の製造方法。

15. 少なくとも2種の成分を個別流として同時に表面に向ける前記特許請求の範囲第14項に記載の方法。

16. 少なくとも2種の成分を基材を形成している表面に共スパッタリングによつて向ける前記特許請求の範囲第14項に記載の方法。

17. 少なくとも2種の成分を溶融形態で個別流として冷却されている表面に噴霧することによつて向け、急冷する前記特許請求の範囲第14項に記載の方法。

18. 基材表面に対して向けられる成分の中に、付着した実質的に非晶質の組成物全体に分布されているが、それより選択的に除去可能である成分が含まれており、この選択除去可能に分布した成分の殆んどを除去して付着組成物の表面積対体積比及び触媒活性座位の数を実質的に増加させる前

記特許請求の範囲第1項に記載の触媒物体。

11. 実質的に非晶質の組成物が少なくともニッケル及び第二の遷移金属から成っている前記特許請求の範囲第1～10項の何れかの項に記載の触媒物体。

12. 実質的に非晶質の組成物がバナジウム、ルチウム、白金、パジウム、アルミニウムまたはホウ素の少なくとも1種から成る前記特許請求の範囲第1～11項の何れかの項に記載の触媒物体。

13. 実質的に非晶質の組成物が少なくとも約30%のニッケルを含んでいる前記特許請求の範囲第1～12項の何れかの項に記載の触媒物体。

14. 少なくとも2種の成分を触媒物体を形成する表面に向けるステップを含む与えられた反応において使用するための触媒物体の製造方法において、前記成分の指向ステップが前記表面をある温度にすることを含み、そしてその指向ステップは少なくとも2種の成分から成り、かつ触媒物体全体に散在した少なくとも1つの所望とされるタイ

記特許請求の範囲第14項に記載の方法。

19. 組成物から除去される選択除去可能に分布した成分が原組成物の少なくとも約10原子%である前記特許請求の範囲第18項に記載の方法。

20. 選択除去可能に分布した成分の除去に続いてその組成物に追加の成分を加える前記特許請求の範囲第18項または第19項に記載の方法。

21. 付着した組成物を実質的に熱処理してその組成物の局所オーダーの非平衡構造配置を緩和および/または改質し、反応に対する触媒活性を改良する前記特許請求の範囲第18～20項の何れかの項に記載の方法。

22. 少なくとも2種の成分のうちの少なくとも1種は遷移金属である前記特許請求の範囲第14～21項の何れかの項に記載の方法。

3. [発明の詳細な説明]

この発明は、一般的には、触媒物体に関し、電気化学反応プロセス、水の電気分解および燃料電池のための電極、および化学反応プロセスのための触媒において特に重要な用途を持つ。これらの

電極はこの発明の方法によつて形成される非晶質の材料により達成される独特の電子のおよび組成的狀態および構造配座に基因して所望とされる数およびタイプの触媒座位を持つ極めて高い触媒活性の表面を有している。この発明の電極または触媒物体はこの発明の触媒活性材料から形成することもできるし、或いはその材料を被覆して形成することもできる。これらの非晶質の電極材料は高い表面積対体積比を持つようにすることができ、このことが電気化学的活性をさらに高めている。

従来の電極が持つ問題の幾つかは過電圧と安定性の問題である。過電圧は触媒物体の表面における電流の通過に対する抵抗の源である。過電圧はまた、とりわけ、触媒物体の組成、構造配座及び表面の性状によつて影響される。触媒物体の各適用毎に、過電圧には上記性質と放出イオン、電解質、電流密度などとの組み合わせによつて決まる特性過電圧がある。

過電圧はまた大部分反応の飽和電流密度を決める触媒物体上の活性座位の数および性状に關係す

る。所望のタイプの活性座位の数が不十分であると、所望とされる反応の速度、従つて所望とされる生成物の形成速度を制限する。

1つの適用例として、クロロ-アルカリ電気化学セルの反応プロセスにおいて、塩化ナトリウム溶液を電気分解すると、陽極に塩素ガスを与え、そして陰極に水素ガスと水酸化ナトリウムの溶液を与える。このような電気化学セルにおいて用いられている、スチールおよび同様の材料のような常用の陰極は2KA/M²の電流密度において、水素に関して約300~500mvの過電圧を示す。この過電圧の損失は生成物の生成効率を下げ、電力消費を高める。現在のエネルギー危機により、この発生水素は、従来は通常は大気に放出されていたが、燃料としてかなり商業的に重要になつてきている。

常用の電極を使用する場合、電気化学セルに用いられる電気エネルギーの約10%は陰極の過電圧によつて消費される。従つて、過電圧の小さい低減でも意味のあるエネルギーの節約になる。同

様の過電圧の損失がすべての電気化学的プロセスにあり、そして同様の節約がこの発明の電極を使用すれば可能になる。

従来法において遭遇した第二の問題は電極の不安定性の問題であつた。使用された材料の多くはそれらが供される環境の作用によつて劣化し、また更に他の材料は大気酸素に対して敏感であり、かくして劣化を防ぐよう多大の注意をはらつて取扱わなければならない。もう1つの不安定性の問題が電極に逆電流パルスを適用するときに出る。逆電流パルスは電極物体を逆分極させ、これがまた反応効率をかなり低下させる。このような電流の逆転は始動、停止および電力破壊中の漏れ電流によつて起るもので、工業的適用ではまれではない。従つて、このような分極の逆転に対する抵抗能は極めて卑弱である。

過電圧および安定性の問題の克服に向けてかなりの努力がなされてきた。幾つかの適用の問題は白金、パラジウム、ルテニウムおよび同様の金属のような貴金属の組成物から作られるか、または

その組成物で被覆されている電極を用いることによつて部分的には克服することができる。これらの材料で過電圧値を改良することができるけれども、材料が非常に高コストで、また希少であるという問題および製造操作の困難さという問題は避けられない。また、前記電極材料のあるものは大気汚染による性能低下、あるいは反応混合物のある成分による触媒毒を極めて受け易い。これらの問題にも拘わらず、これらの材料は従来ある適用、例えば高温の燃料電池のための電極としての適用に適当な唯一の材料であつたことから、ある種の有用性は見い出されていた。

この発明以前に、貴金属の使用は避けようという試みには成功は全く認められなかつた。例えばスチールまたは同様の材料から作られた電極に結晶性の被覆を与える種々な材料で電気メッキすることによつてその電極を被覆することが行われた。このような電極はクロロ-アルカリセル中で操作したとき、水素過電圧を若干は低下させただけでも、逆分極したときに腐食および劣化はまぬがれ

なかつた。アメリカ特許第 4,033,837 号および同第 4,105,531 号明細書は導電性電極にニッケル(80~20%)、モリブデン(10~20%)およびバナジウム(0.2~1.5%)の合金を電気メッキしてクロロ-アルカリセルの陰極として使用するための材料を得ることを開示している。この材料は未被覆のステールより若干低い過電圧を持つが、逆分極を受けるとき劣化は避けられなかつた。

アメリカ特許第 4,080,278 号明細書は一般式 $A_xB_yO_z$ (但し、A はアルカリ金属またはランタニド金属であり、B は Ti, W, Mo, Mn, Co, V, Nb, Ta より成る群から選ばれ、そして O は酸素である) の化合物で被覆された電極を開示している。この化合物はバインダー金属と混合され、粉末材料のプラズマ密射法、真空蒸着法、スパッター法および爆発結合法を含めて各種方法で電極ベースに被覆される。ある場合には、上記特許明細書の方法は非晶質の被覆をもたらしることがあり得るが、しかしながら非晶質の被覆を作ることはこの特許

明細書の発明の目的ではなく、事実上、後の特許が非晶質の被覆を加熱してそれらを結晶状態に戻すことに関することから、その非晶質の被覆を結晶状態に戻すことにその発明者の意図する発明があることは明らかである。更に、そのようにして形成された製品の望ましい性質または例は非晶度または真空蒸着には全く起因しない。

他の方法は「ラネー」金属タイプの材料を使用するもので、多成分混合物の付着と、それに続く成分の1種の選択的除去で改良された電気-触媒的性質を持つ高表面積の材料を得ている。1つのこのような方法がアメリカ特許第 4,116,804 号明細書に開示されている。この方法はニッケルおよびアルミニウムの層をそれぞれ電極基材にメッキ溶射するステップおよび続いて行われるそれらの層を加熱して金属の相互拡散を行わせるステップを含む。相互拡散されたアルミニウムは次にこれを浸出して高表面積対体積比のニッケル被覆を得る。このアメリカ特許の発明の電極は電気化学反応に対して若干低い過電圧を示すけれども、

この方法はエネルギーを極めて増大させ、またかくして製造された製品は環境劣化をきわめて受け易く、従つて空気との接触から保護しなければならない。

アメリカ特許第 3,926,844 号明細書に更にもう1つの方法が開示されている。この方法はニッケル、コバルトまたは鉄のホウ化物の水溶性における環元による非晶質ホウ化物の付着を伴う。かくして調製された材料は非晶質であり、若干の電気触媒活性を示すけれども、この方法は実用性に制限がある。この方法によつて調製することができる組成物の範囲はこの方法が含む条件によつて課せられる組成上の制限の故に非常に限定される。低過電圧について検討しているけれども、その過電圧はこの発明の低過電圧の範囲に入つてゐるとは認められず、しかも与えられている単なる操作例は 80~90℃ の範囲にある一般的な工業的操作温度より相当に低い 20℃ の温度についてのものである。

以上の従来の特許は軟鋼の電極を含めて各種電

極を超える改良を述べているけれども、軟鋼の電極は過電圧が高いが、依然としてクロロ-アルカリセルの工業について、および普通の水素の発生について工業規格のままである。従来の結晶構造は結晶面と微結晶の境界およびディスロケーションを有し、その各々は、結晶構造体に対する腐食性攻撃がそのような種々な位相において起ることから、その構造体の腐食を増加させる。従つて、電極の性能を軟鋼電極以上に改良しようとする従来の試みは成功を収めず、許容されるような有意の改良度はなかつた。

この発明の非晶質の材料は与えられたプロセスの条件に対して最適触媒活性を示すように所望の構造配位の組成物を広範囲に製造することができる。触媒活性は触媒の適切な電子配位と反応化合物との選択的相互作用であつて、それは反応を所望の進路に沿つて進める作用を要する状態をもたらす。触媒作用は表面現象である。この発明は非晶質材料物体全体を通じて触媒の性質を示すそのような非晶質材料物体を設計、形成することを含

む。いい換えると、結晶性物質の表面に少数見出される懸下結合、微小ポイドおよび他の不規則構造のような異状電子配場が非晶質物体全体に亘って多数生じ、その各々が触媒活性座位となり得るよう設計することができるのである。非晶質物体の活性座位の数を増加させる1つの方法は多成分の非晶質物体全体に分散されている物質を浸出または蒸発させるやり方である。非晶質材料の物体は後記されるこの発明の方法で作るとき殆んど無限表面のように作用する。かくして、原子が非晶質材料から浸出または気化によつて除去される時、種々なタイプの露出表面座位が生成し、そしてその大多数は所望の活性タイプのものである。これとは違つて、結晶性材料に対して同様の処理を施しても、その露出表面積は大して変え得ないし、従つてまた望ましい一層触媒活性の表面座位をつくることもありそうにない。非晶質物体からの浸出または気化中の原子の除去はその非晶質物体にポイドを残すばかりでなく、そうして除去される原子がない物体を形成することによつては得

られない活性座位を創生する。更に、これらの座位は次にその近くに他の原子を加えることによつて改質することができ、別のタイプの触媒物体とすることができる。

この発明の更に他の特徴によれば、この発明の非晶質の触媒材料の物体は、その材料を結晶化させないが、その非晶質物体を構造緩和および再構成する温度まで加熱することによつて処理するのが好ましく、それによつてまた触媒活性が向上し、かつこの発明の触媒物体を電極として適用する場合に高電流密度における過電圧が低下する。これらの構造変化はまた改質された電子密度状態の生成、他の状態のより良好な利用および/またはフェルミエネルギーのシフトをもたらすことができ、その結果触媒活性をさらに増加させる。

この発明の電極の非晶質の被覆は、製造の容易さと経済性から、また所望の組成範囲の材料の製造を可能にするために、真空蒸着(すなわち、スパッター、蒸着またはプラズマ蒸着)によつて付着させるのが好ましい。これに対して、前記のよ

うに、電気メッキ法または無電極付着法はある種の材料および組成物だけの使用に限られる。更に非晶質材料中では結晶対象性および化学量論の束縛は存在しないから、その材料の中に独特の電子状態を達成することが可能である。さらにまた、このような材料の非晶質状態は、腐食の攻撃の開始点である結晶面および微結晶の境界部とディスロケーションが存在しないことから、与えられた触媒物体に高い耐腐性を与える傾向がある。

電気メッキまたは同様の方法によつて付着された非晶質の被覆の特性はこの発明の非晶質の触媒物体の例外的な構造の組成物とは実質的に異なっている。電気メッキ法固有の制限のゆえに、電気メッキによる被覆の触媒活性はこの発明の各種適用に重要である特定の反応条件を満足するように最適調整または特別調整するのは容易にはできない。この発明において、真空蒸着、特に共スパッターまたは噴霧は、非晶質の触媒物体を作る個々の成分は個々に変え得る速度で比較的低温の基材表面に別々に向けるのが最も好ましいが、殆ん

ど任意の所望とされる成分比を持ち、かつ広範囲の非平衡構造配場を持つ安定な、実質的に非晶質の組成物を生成させる。かくして、この発明に従つて作られた非晶質の組成物は反応に対して触媒的に一層活性なものにすることができる。これはアメリカ特許第3,926,844号明細書に開示される電気メッキ法および他の方法のような従来の触媒物体の製造方法では容易にはなし得ないものである。

電気化学セル用の電極の場合、この発明の電極は、種々の形状を取り得、そして相対的に安価な金属または非金属材料からできているのが好ましい基材と実質的に非晶質の多成分組成物の導電性被覆から成ることができる。基材に関し、これには種々な非金属材料を用いることができるけれども、スチール、チタン、黒鉛、モリブデン、タングステンまたは銅のような導電性基材であるのが好ましい。実質的に非晶質の導電性被覆は少なくとも2種の異なる成分から成つて、その1種が遷移金属であることができる多成分非晶質材料の合金ま

たは組成物から成る。使用することができる非貴金属の遷移金属の例としてバナジウム、チタン、クロム、コバルト、ニッケル、ニオブ、モリブデンおよびタングステンがある。この組成物はまたここに挙げた例の2種またはそれ以上の遷移金属元素および/または少量の、白金、ルテニウムおよびパラジウムのような貴金属を含むことができる。更に、この組成物にはリチウム、ホウ素、炭素、窒素、酸素、アルミニウムおよびケイ素のような遷移金属以外の元素も添加することができる。これらの追加の遷移金属元素または他の元素は触媒物体の實質的に非晶質の特性を保持する目的のためのものであり、そして最適反応性の非平衡構造配置を与える。導電性被覆を作る成分の正確な数、特性および割合は被覆または他の触媒物体の個々の適用に応じて変わる。

この発明の1つの好ましい態様においては、前記のように、實質的に非晶質の導電性被覆は最初アルミニウム、リチウムまたは亜鉛のような浸出可能な成分を含んでおり、そしてこれらは続いて

能である。

従つて、この発明の第一の目的は少なくとも2種の成分から成る組成物を含む触媒物体において各成分の相対的量がその触媒組成物を實質的に非晶質の状態に保持するのに十分な量であり、そしてその組成物は局所的オーダーの非平衡構造配置を有し、その結果少なくとも1つの所望とされるタイプの、多数の触媒活性座位がその組成物全体に散在していることを特徴とする触媒物体を提供することである。

この発明の第二の目的は電気化学セルにおける電極としての使用のための触媒物体において、電極が少なくとも2種の成分を持つ導電性の實質的に非晶質の外層被覆を有し、前記各成分の相対的量はその電極組成物を實質的に非晶質の状態に保持するのに十分な量であり、その電極組成物は局所的オーダーの非平衡構造配置を有し、その結果少なくとも1つの所望とされるタイプの、多数の触媒活性座位がその組成物全体に散在していることを特徴とする触媒物体を提供することである。

浸出されて高表面積対体積比の被覆を残す。更に幾つかの用途には、特に浸出後に、この非晶質の導電性被覆をアニーリングするのが非常に望ましい。アニーリング操作は排気、減圧した環境中で、または外圍条件下で行うことができる。この好ましい非晶質の組成物はこれらが外圍環境中でも好適にアニーリングすることができる点で特に有利なものである。従来のある種の材料は排気、減圧した、または不活性な環境中で加熱することを必要とするが、これはあまり望ましくないものである。前記で説明したように、追加成分の1つを浸出する代わりに、これらの成分を、非晶質の混合物を劣化させない条件下でそれら成分を気化するような、浸出以外の方法によつても除去することができる。また、浸出または気化によつて成分を除去した後、露出座位と反応する別の成分をその触媒物体に加え、もし加えなければ得られない例外的な構造配置を得ることができる。

この発明はまた触媒物体全体が触媒活性マトリックスから成る電極および他の触媒物体に適用可

この発明の第三の目的は、少なくとも2種の成分を触媒物体を形成する表面に向けるステップを含む与えられた反応において使用するための触媒物体の製造方法において、前記成分の指向ステップが前記表面をある温度にすることを含み、そしてその指向ステップは少なくとも2種の成分から成り、かつ触媒物体全体に散在した少なくとも1つの所望とされるタイプの、前記の反応に対して触媒的に活性な座位をもたらす局所オーダーの非平衡構造配置を有する安定な實質的に非晶質の組成物を生成させるように行うことを特徴とする触媒物体の製造方法を提供することである。

この発明の好ましい実施態様をこの明細書に添付する図面を参照しながら、実施例によつてここに説明する。

電気化学的適用のための触媒物体を形成する際に最も大きな使用効果を持つこの発明の態様において、最も高い触媒活性体は多ステップの方法によつて得られる。後記において詳細に記述されるように、この方法の第一のステップにおいて少な

くとも2つの元素の実質的に非晶質の合金または組成物を、好ましくは蒸着法によつて、好ましくはサンドブラスト仕上げされた金属基材の上に形成する。前記のように、この合金または組成物は少なくとも1種の金属と、少なくとも1種の、好ましくは少なくとも2種の他の金属または元素を含んでいる。例えば、管素または水素のようなガスを生成させるのに用いられる典型的な電気分解セルにおいて使用されるべき電極または電極被覆のための非晶質の構造組成物はニッケル、およびモリブデンまたはチタンのようなもう1種の物質を含んでいることができ、そしてこれにはアルミニウムまたは亜鉛のような浸出可能な物質が添加されている。浸出性または気化性物質を次に除去する。得られた触媒物体を次にアニーリングの如き方法によつて熱処理するか、あるいは別の物質を添加して浸出性または気化性物質の除去点と反応させることができる。

第1図に関して、軟鋼の電極を用いている普通の工業に対する電流密度特性値対過電圧値は曲線

系1で説明する。前記のように、従来特許の各種電極は軟鋼の電極を超えてかなり改良されているといわれているけれども、大多数の工業では今だ

水素発生用に軟鋼電極を利用しており、これは従来特許の電極は基本的な軟鋼電極を超える十分に改良された性能は持っていないことを示している。第1図に説明される軟鋼電極にはサンドブラスト仕上げを施すことによつて十分に清浄して最上の性能が得られるようにした。この電極はそれぞれ約 2 KA/M^2 の有効飽和電流密度を示す。

曲線系2は $\text{Mo}_{40}\text{Ni}_{60}$ の組成を持つ非晶質の真空蒸着電極の性能を説明している。軟鋼電極を超える性能の改良は同じ電流密度に対する過電圧の低下によつて示される。また、飽和電流密度が増加し、触媒活性座位の数と所望のタイプが増加したことを示している。

曲線系3は $\text{Mo}_{40}\text{Ni}_{40}\text{Al}_{20}$ の蒸着組成物を有する浸出された非晶質の真空蒸着電極の性能を説明している。所望の数の触媒活性座位が更に増加したことは電圧特性における改良された性能によつて

示される。触媒活性座位数の増加は一部電極物体から実質的なアルミニウムが除去されたことによつて得られる表面積対体積比の増加に由来する。曲線系4は曲線系3の電極をアニーリングすることによつて高電流密度において水素の発生に対して得られる電圧特性の改良を説明している。若干の工業用途およびこの水素発生のための適用は 1.5 KA/M^2 と 3 KM/M^2 の間の電流密度において運転するのが典型的である。この限定は一部は現在用いられている軟鋼電極の有効電流密度の飽和によつて課せられている。約 350°C の温度まで加熱することによつて、生産速度を上げようとしても、あるいは隔壁のようなセパレーターを電極に取付ける場合の用途に適用しようとしても、ステール以外の従来の電極は典型的にはその熱処理中に劣化してしまう。 350°C において、熱処理した曲線系4の電極は高生産速度に対して極めて望ましい 10 KA/M^2 においても電流密度の飽和の徴候を示さない。この増加した生産速度は、より少数のセルで同量の製品の生産を可能にするから、

資本の投資を減少させる。

第2図に関し、水素発生用のきれいなサンドブラスト仕上げしちニッケル電極に対する電流密度特性対過電圧値の関係を曲線系1で説明する。

$\text{Ti}_{20}\text{Ni}_{60}\text{Al}_{20}$ の蒸着組成物を有する非晶質の真空蒸着した電極用電極で電流密度に対する過電圧値にかなりの低下が達成される。この電極体は蒸着に続いて浸出および熱処理したものである。例えば、 1 KA/M^2 の電流密度において、ニッケル電極からの過電圧の低下は約 255 mV から 110 mV までである。

次の第1表はこの明細書に示される各種触媒物体の実施態様の過電圧特性とターフェルの勾配 (Tafel slope) に関し、触媒物体の組成物、処理およびそれらの各電圧性能についての幾つかの特定の実施例を説明している。

第 1 表

浸出前の組成	電解質 (℃)	電極の処理	ターフェルスロープ (mV/10倍)	所定電流密度 (KA/M ²) における過電圧 (mV)		
				2KA/m ²	5KA/m ²	10KA/m ²
Mo ₄₀ Ni ₄₀ Al ₂₀	17% NaOH, 86℃	A, B.	34	75	90	105
Mo ₄₀ Ni ₄₀ Al ₂₀	28% KOH, 86℃	A, B.	40	97	105	130
Mo ₄₀ Ni ₄₀ Al ₂₀	17% NaOH, 85℃	C.	37	73	92	—
Mo ₂₀ (Ni ₃ B) ₈₀ Al ₂₀	17% NaOH, 85℃	A, B.	38	70	85	100
Mo ₃₀ Ni ₄₀ B ₁₀ Al ₂₀	17% NaOH, 86℃	D, B.	40	67	85	105
Mo ₄₀ Ni ₄₀ Zn ₂₀	28% KOH, 90℃	A, B.	37	73	100	120
W ₄₀ Ni ₄₀ Al ₂₀	17% NaOH, 90℃	A, B.	43	90	105	—
Ti ₁₀ Ni ₇₀ Al ₂₀	17% NaOH, 80℃	D, B.	50	85	110	125
Ti ₂₀ Ni ₆₀ Al ₂₀	17% NaOH, 88℃	D, E.	46	92	115	160
Ti ₄₀ Ni ₄₀ Al ₂₀	17% NaOH, 87℃	A.	52	65	95	140
Ti ₂₀ Ni ₆₀ Al ₂₀	17% NaOH, 90℃	A, B.	40	125	170	—

- A NaOH (25%) 中で85℃において4時間浸出。
 B Aの浸出後、空気中で、1気圧、360℃において4時間加熱。
 C NaOH (17%) 中で80℃において1時間、次いで室温において一夜浸出。
 D NaOH (17%) 中で85℃において1時間浸出。
 E 浸出に次いで、空気中で32℃において2時間アニーリング。

表の実施例1～10は水素の発生に関して記述し、また実施例11は酸素の発生に関して記述している。表に示される過電圧の測定は陰極室を除極室から分離する膜を有するガラスセルを用いることによつて行つた。陰極については、既知面積の共スパッター処理した陰極を使用し、電解質と接触させた。陰極と陽極とは制御可能な電圧源を用いて電氣的に接続した。陰極室におけるラギン毛細管 (Luggin capillary) は飽和カロメル参照電極に接続し、順次試験電極に電圧計によつて接続した。陰極の過電圧を測定するために、電圧源から陽極と試験陰極との間に、10 KA/M²までの電流密度が得られるような電圧を印加した。電流密度は電極の飽和によつては制限を受けなかったが、使用した試験装置によつて制限を受けた。過電圧はターフェルの式

$$n = \beta \log I/I_0$$

[式中、 n = 過電圧 (mV), β = ターフェル曲線の勾配 (mV/電流の10倍), I_0 = 交換電流密度、すなわち過電圧ゼロにおける電

流、および I = 測定電流密度]

を用いて計算した。

選択した非晶質組成物の付着のための処理条件は広範に変えることができるが、次に1つの典型的な付着方法を説明する。まず、触媒物体がその材料が被覆される基材を含む場合、その基材はサンドブラスト仕上げを施すことによつて処理するのが好ましく、それによつて基材に対する被覆の接着性が高まる。サンドブラスト処理はいろいろな粒度で、そしていろいろな圧力で、すなわち力を変えて行うことができる。

次に、活性材料の被膜または被覆は、ビーコ社 (Veeco Company) 製のスパッター系のような常用の r.f. スパッター系中で共スパッターすることによつて形成することができる。ここでは、付着させるべき材料の1つからできている板に1個のターゲットを結合する。他の所望とされる組成物および浸出性物質をそのターゲットに所望量で固着させる。一方、前記材料からできている。またはそれらの材料を有する複数の別々のターゲット

トを同時に用いることもできる。基材はメタルメッシュ、エキスパンデッドメタル、シートメタルまたはワイヤの形を取ることができ、ホルダーにターゲットまたはターゲット群から付着パラメーターによつて決まる距離まで離間して置く。活性材料の所望の組成および構造は付着パラメーターを調整することによつて都合よく制御することができる。

スパッター機はまず約 1×10^{-6} トルの減圧まで排気して背圧を得る。このスパッター機にアルゴンを送り込み、約 $4 \times 10^{-3} \sim 5 \times 10^{-3}$ トルの操作圧を得る。操作圧はピラニ基圧計の読みによつて求める。基材のターゲットまたはターゲット群の材料表面は次に短時間予備スパッターすることによつて清浄にする。次いで、各材料を基材または基材群に所望の厚さ、典型的には約 $1,000 \text{ \AA} \sim 2 \mu$ の厚さを得るのに必要な時間共スパッターする。スパッター操作中の基材温度は非晶質の付着物を保証するため十分に低く保つ。

非晶質の材料の付着に続いて、その触媒物体は

次に所望によつて特定の適用のために浸出することができる。ある元素の除去に続いて、浸出または酸化によつて露出した活性部位は他の元素を添加または配合して有し、異なる構造配置または配向を形成することができる。これらの新しい構造配置は添加元素が最初に共付着されているときに得られるものとは同じでない。

ある適用には、元素の除去に続いてアニーリングのような熱処理を行う。熱処理は所望の環境中で行い、所望のタイプの触媒活性部位を選択的に得ることができる。

一方、非晶質の触媒物体は各材料の通孔流を制御された速度で噴霧し、冷突面に所望の配置で結合させることによつて形成することができる。かくして形成されるかさ高の材料は表面から除去し、そして前記のように浸出、酸化および/または熱処理することができる。

この発明の触媒物体の組成物および構造体は、 H_2 、 Cl_2 、 $NaOH$ 、酸素および塩素酸塩などの製造のための電極として、或いは燃料電池における、

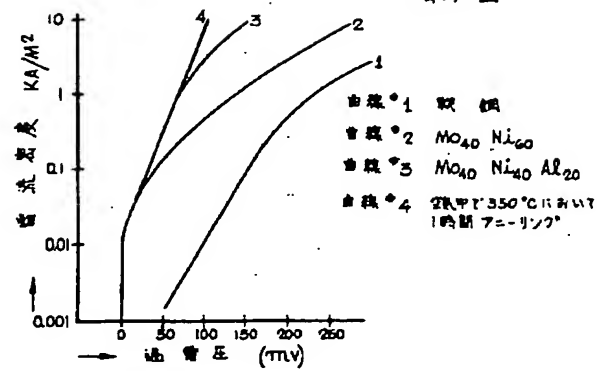
または機械的に安定な、耐腐蝕性の、および/または高導電率の触媒材料が望ましい場合の他の目的のための電極として使用することができる。この触媒物体は電極としての使用以外に化学プロセスにおける触媒として使用することができ、そしてこの発明の利点が得られる。

4. [図面の簡単な説明]

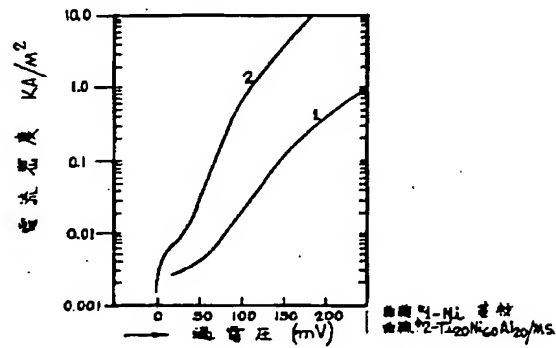
第1図は常用のサンドブラスト仕上げした軟鋼水素電極の典型的な電圧曲線をこの発明の種々な触媒物体の実施態様と比較して説明するグラフであり、そして第2図は酸素の発生のためのサンドブラスト仕上げしたニッケル電極の典型的な電圧曲線をこの発明の1つの触媒物体の実施態様と比較して説明するグラフである。

特許出願人 エナジー・コンバージョン・
デバイセス・インコーポレーテッド
代 理 人 弁理士 湯 淺 恭 三
(外2名)

第1図



第2図



第1頁の続き

⑤Int. Cl. ³	識別記号	庁内整理番号
B 01 J 37/02		7624-4G
37/08		7624-4G
C 22 C 14/00		6411-4K
19/00		7217-4K
27/04	1 0 1	6411-4K
	1 0 2	6411-4K
C 25 B 11/06		6761-4K
11/10		6761-4K
H 01 M 4/90		7268-5H

⑦発明者 クリシュナ・サツブル
 アメリカ合衆国ミシガン州4809
 8トロイ市スモールブルック・
 コート1924